第 28 卷　第 2 期
2016年 3 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28　No.2
Mar.　2016

碳钢在碱性溶液中的孔蚀电位与HCO_3^-/Cl^-比值关系的研究

林 冰　王怡珊　王佳妮　左 禹　唐聿明

北京化工大学材料科学与工程学院 材料电化学过程与技术北京市重点实验室 北京 100029

摘要：研究了$NaHCO_3$+NaCl碱性溶液中，较宽Cl^-浓度 (0.001~0.3 mol/L) 范围内Cl^-浓度及HCO_3^-和Cl^-的浓度比值 ($[HCO_3^-]/[Cl^-]$) 对Q235碳钢小孔腐蚀电位的影响。结果表明，Cl^-浓度较大 (＞0.02 mol/L) 时，碳钢的稳定孔蚀电位E_b和亚稳态孔蚀电位E_m都与$[HCO_3^-]/[Cl^-]$符合很好的线性关系，$[HCO_3^-]/[Cl^-]$升高E_b和E_m线性增大；当Cl^-浓度较小 (＜0.02 mol/L) 时，E_b和E_m与$[HCO_3^-]/[Cl^-]$之间不存在良好的线性关系，该条件下碳钢表面在发生稳定孔蚀前观察不到微米级的亚稳态小孔。

关键词：碳钢　亚稳态孔蚀　孔蚀电位　Cl^-　HCO_3^-
中图分类号：TG172　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-6495(2016)02-0135-04

Relationship Between Pitting Potential of Carbon Steel with Ratio of HCO_3^-/Cl^- in Alkaline Solution

LIN Bing, WANG Yishan, WANG Jiani, ZUO Yu, TANG Yuming

Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: The influence of Cl^- concentration and the concentration ratio of HCO_3^- to Cl^- ($[HCO_3^-]/[Cl^-]$) in $NaHCO_3$+NaCl alkaline solution on the pitting potentials of Q235 carbon steel was studied in a chloride ion concentration range from 0.001 to 0.3 mol/L. It was found that when the Cl^- concentration is higher than 0.02 mol/L, good linear relationship exists not only between the pitting potential E_b and $[HCO_3^-]/[Cl^-]$ but also between the meatstable pitting potential E_m and $[HCO_3^-]/[Cl^-]$, that is E_b and E_m increase linearly with the increase of $[HCO_3^-]/[Cl^-]$. When the Cl^- concentration is lower than 0.02 mol/L, $[HCO_3^-]/[Cl^-]$ is not linear with E_b and E_m, and under these conditions, no micron scale metastable pits can be observed on the steel surface before the occurence of stable pits.

Key words: carbon steel, metastable pitting, pitting potential, Cl^-, HCO_3^-

1 前言

在小孔腐蚀发生和发展的过程中，Cl^-等侵蚀性阴离子在钝化膜表面的吸附是孔蚀形核的一个必要步骤。Cl^-可增加电解液的导电性，促进表面活性点的活化，加速小孔的溶解，降低孔蚀电位[1,2]。溶液中的缓蚀性离子，如OH^-，CO_3^{2-}，HCO_3^-及NO_2^-等，则促进表面生成更具保护性的钝化膜，对小孔的形核和生长起到缓蚀作用[3,4]。一些研究者[4-6]研究了Cl^-浓度($[Cl^-]$) 与不锈钢、铝等材料的稳定孔蚀电位E_{pit}的关系，得出一定条件下，$[Cl^-]$增加，孔蚀电位降低，E_{pit}与Cl^-的对数之间存在良好的线性关系，E_{pit}随$\lg[Cl^-]$增大而降低。也有研究者[6,7]研究了缓蚀性离

定稿日期：2015-05-25
基金项目：国家自然科学基金项目 (51171014和51210001) 资助
作者简介：林冰，男，1987年生，博士
通讯作者：唐聿明，E-mail: tangym@mail.buct.edu.cn，研究方向为材料的腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.132

子对孔蚀电位 E_{pit} 的影响，认为 E_{pit} 与缓蚀性离子的对数也符合线性关系，E_{pit} 随缓蚀性离子的对数增大而线性升高。

很多体系中小孔腐蚀的早期都要经历亚稳态孔蚀阶段，亚稳孔开始生长的电位被定义为亚稳态孔蚀电位 (E_m)。E_m 与稳定孔蚀电位 E_{pit} 均与金属的小孔腐蚀敏感性有关，但关于溶液中各种离子浓度与 E_m 关系的研究相对较少。Hong等[8,9]报导了不锈钢在含 Cl^- 和 SO_4^{2-} 溶液中的亚稳态孔蚀电位 E_m 与两种离子浓度符合以下关系式：$E_m=-371\lg[Cl^-]-212$ 和 $E_m=591\lg[SO_4^{2-}]-114$。前人研究多针对不锈钢和铝等金属材料，$[Cl^-]$ 的选取范围也相对较窄。本文以Q235碳钢为研究材料，体系选择0.5 mol/L $NaHCO_3$ 碱性溶液，Cl^- 浓度从0.001至0.3 mol/L范围内选择11个点，研究了缓蚀性 HCO_3^- 与侵蚀性 Cl^- 的比值 ($[HCO_3^-]/[Cl^-]$) 对 E_{pit} 和 E_m 两个孔蚀特征参数的影响以及 $[HCO_3^-]/[Cl^-]$ 与 E_{pit} 和 E_m 的关系，分析了离子在小孔形核和生长过程中的作用。

2 实验方法

研究材料为Q235碳钢，成份 (质量分数，%) 为：C 0.11，Mn 0.74，P 0.012，S 0.0028，Si 0.13，O 0.010，N 0.0040，余量为Fe。试样尺寸为1 cm×1 cm×1 cm，在一个端面焊接铜导线后用环氧树脂涂封非工作面，另一端的工作表面用240#、600#及1000#的SiC水砂纸逐级打磨后用去离子水清洗，然后用丙酮除油。为避免缝隙腐蚀，用单组份室温固化硅橡胶涂封工作面，暴露面积为0.16 cm^2。

采用0.5 mol/L $NaHCO_3$ 溶液作为基础溶液 (pH值为8.20)。以添加NaCl的方式加入不同浓度的 Cl^-。表1为 $[Cl^-]$ 及相应的 $[HCO_3^-]/[Cl^-]$ 值。

采用慢速动电位极化法测试Q235碳钢在含Cl溶液中的电流波动曲线。实验仪器为CS350型电化学工作站 (武汉科斯特)。先监测试样的开路电位，待电位稳定后，自相对开路电位负300 mV起进行动电位极化，扫描速率为0.1 mV/s，当电流急速增大，材料表面发生稳定孔蚀时，停止实验。在慢速动电位极化曲线上，第一个微小电流波动出现时所对应的电位定义为亚稳态孔蚀电位 E_m，在本实验中为峰值电流与基底电流之差大于0.02 μA时的第一个电流波动所对应的电位，当峰值电流持续上升不再回落到本底电流时所对应的电位为稳定孔蚀电位 E_b[10]。

采用三电极体系，工作电极为碳钢试样，辅助电极为铂电极，参比电极为Ag/AgCl电极，实验在室温下进行。每个 $[Cl^-]$ 条件下进行10次平行实验。

极化实验结束后试样表面用水清洗干净并用酒精擦拭，表面喷金后用LEO 450扫描电子显微镜 (SEM) 观察小孔的腐蚀形貌。

3 结果与讨论

图1为碳钢在 $NaHCO_3$+NaCl溶液中的慢速动电位极化曲线。图1a为低 $[Cl^-]$ (0~0.01 mol/L) 下的极化曲线，可以看出，$[Cl^-]$ 小于0.005 mol/L时，在很宽的电位区间内，碳钢表面均能保持良好的钝态，与不含 Cl^- 时相同；电位接近1000 mV时电流急速增大，是因为发生析氧反应[11]，这时碳钢表面无蚀孔。$[Cl^-]$ 增加到0.008 mol/L，电位达到930 mV左右时电流迅速增大，碳钢表面出现可见小孔，该电位为孔蚀电位 (E_b)。$[Cl^-]$ 进一步升高至0.01 mol/L，E_b 降至558 mV。溶液中含0.02 mol/L Cl^- 时，极化曲线出现明显的变化，孔蚀电位 E_b 大幅降低，重复实验中部分极化曲线上开始出现少量的电流波动 (见图1b)，电流波动的上升和回落对应了亚稳态小孔的形核、生长和再钝化过程[12]。图1b表明，碳钢表面发生肉眼可见蚀孔之前有微米级的亚稳态小孔产生。$[Cl^-]$ 增大至0.05~0.3 mol/L，电流波动峰的数目逐渐增多，峰值增大，稳定孔蚀电位 E_b 降低 (图1b中小图)。图1的极化曲线显示，$[Cl^-]$ 增大，对亚稳态孔的形核、生长以及稳定孔的产生均起到促进作用。

对每个 $[Cl^-]$ 下平行实验所得的 E_m 和 E_b 值进行统计，分析随 $[Cl^-]$ 的变化，见图2。图2显示，E_m 和 E_b 均随着 $[Cl^-]$ 的增加呈现减小的趋势，二者的变化趋势很相近。E_b 数据的 $[Cl^-]$ 范围为0.008~0.3 mol/L，其中，当 $[Cl^-]$ 低于0.02 mol/L时，E_b 的下降速率较快；$[Cl^-]$ 高于0.05 mol/L时，E_b 下降变缓。说明低 $[Cl^-]$ 对 E_b 的影响很大，高 $[Cl^-]$ 对 E_b 的影响较小。E_m 数据的 $[Cl^-]$ 范围为0.02~0.3 mol/L，可以看出，随 $[Cl^-]$ 增加，E_m 逐渐减小。

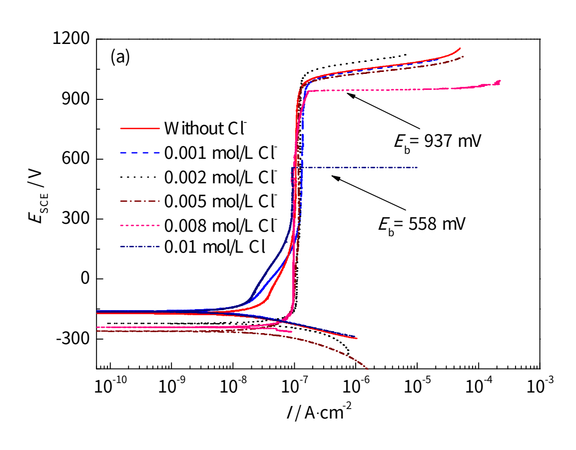
孔蚀发生的首要条件是 Cl^- 在表面活性点的吸附，溶液中的缓蚀性离子 (HCO_3^-、OH^- 等) 与侵蚀性的 Cl^- 在碳钢表面发生竞争吸附[5,13]，可减少 Cl^- 对表面活性点的攻击；另外，HCO_3^- 与Fe和水反应生成 $Fe(OH)_2$ 和 $FeCO_3$ 钝化膜，可促进碳钢表面钝化[14]，抑制小孔的形核和生长。本研究溶液pH值为8.20，

表1 0.5 mol/L $NaHCO_3$ 溶液中不同 Cl^- 浓度及相应的 $[HCO_3^-]/[Cl^-]$ 值

Table 1 $[HCO_3^-]/[Cl^-]$ in 0.5 mol/L $NaHCO_3$ solution with various Cl^- concentrations

$[Cl^-]$/(mol/L)	0.001	0.002	0.005	0.008	0.01	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3
$[HCO_3^-]/[Cl^-]$	500	250	100	62.5	50	25	10	5	3.3	2.5	1.67

意味着[OH⁻]浓度非常低 (为1.58×10^{-6} mol/L)，因此[HCO_3^-]浓度和[Cl^-]的比值 ([HCO_3^-]/[Cl^-]) 对小孔的形核会起到重要影响。图2也示出[HCO_3^-]/[Cl^-]值随[Cl^-]的变化曲线，可以看出，该曲线与E_b和E_m随[Cl^-]的曲线变化趋势很相近。在Cl^-浓度很低 (<0.008 mol/L) 时，[HCO_3^-]/[Cl^-]值随Cl^-浓度的增大而快速下降；[Cl^-]于0.008和0.02 mol/L之间，[HCO_3^-]/[Cl^-]值的变化处于一个由快到慢的过渡阶段；[Cl^-]>0.02 mol/L，[HCO_3^-]/[Cl^-]的变化速率放缓。由此推断，溶液中的[HCO_3^-]/[Cl^-]可能与孔蚀电位E_b和E_m具有较密切的关系。



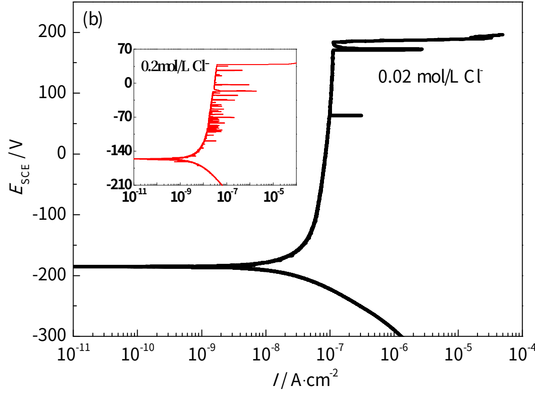


图1 Q235碳钢在含较低和较高Cl^-溶液中的动电位极化曲线

Fig.1 Polarization curves of Q235 carbon steel in solutions with low concentrations of Cl^- (a) and high concentrations of Cl^- (b)

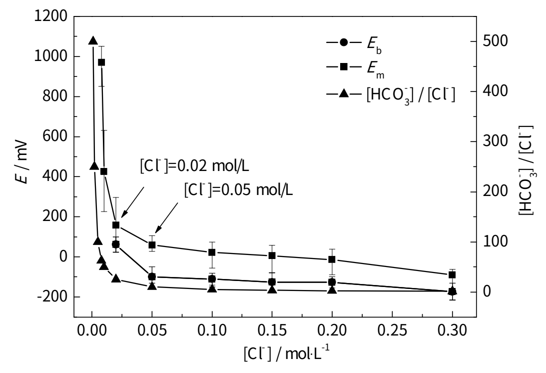


图2 0.5 mol/L $NaHCO_3$溶液中Q235碳钢的E_b、E_m及[HCO_3^-]/[Cl^-]分别随Cl^-浓度的变化

Fig.2 Variations of E_b, E_m and [HCO_3^-]/[Cl^-] with Cl^- concentration in 0.5 mol/L $NaHCO_3$ solution

以E_m和E_b为纵坐标，[HCO_3^-]/[Cl^-]为横坐标做图，探求孔蚀电位E_m和E_b与溶液中[HCO_3^-]/[Cl^-]比值的关系。图3所示，在[HCO_3^-]/[Cl^-]为25~1.67的整个范围内 ([Cl^-]为0.02~0.3 mol/L)，亚稳态孔蚀电位E_m与[HCO_3^{2-}]/[Cl^-]均符合良好的线性关系 (见式1)；而稳态孔蚀电位E_b仅在[HCO_3^-]/[Cl^-]为25~1.67区间与[HCO_3^-]/[Cl^-]符合良好的线性关系 (见式2)，而当[HCO_3^-]/[Cl^-]超过25 (25、50和62.5)，不存在良好的线性关系。也就是说，孔蚀电位与[HCO_3^-]/[Cl^-]的线性关系只存在于Cl^-较大的浓度范围内，该条件下碳钢表面在发生稳定孔蚀前表面有微米级的亚稳态孔产生。

$$E_m = 3.85[HCO_3^-/Cl^-] - 136.19$$
$$([Cl^-] = 0.02\ \text{mol/L}\sim0.3\ \text{mol/L})$$
$$(R^2 = 0.90) \tag{1}$$
$$E_b = 8.54[HCO_3^-/Cl^-] - 24.81$$
$$([Cl^-] = 0.02\ \text{mol/L}\sim0.3\ \text{mol/L})$$
$$(R^2 = 0.94) \tag{2}$$

金属的孔蚀过程可分为3个连续的阶段，即小孔形核、亚稳孔生长以及稳定孔生长[1]。孔蚀与Cl^-在钝化膜的吸附能力以及在膜/电解液界面形成的静电场有关，当电场达到一定值后，吸附的Cl^-穿过氧化物膜 (尤其是氧化膜中的瑕疵和缺陷) 到达金属表面，会促进局部阳极溶解从而导致小孔形核[15]。对于金属表面的活性点，都有一个诱发其溶解而促使小孔形核的最小[Cl^-][16]。对于给定电位下已形核的小孔，也存在一个最小[Cl^-]，高于该浓度小孔才可被激活而进入亚稳态孔生长阶段[8]。根据竞争吸附理论，当溶液中[HCO_3^-]和[Cl^-]的比值很高 ([HCO_3^-]/[Cl^-]>62.5) 时，Cl^-的实际吸附量很低，达不到小孔

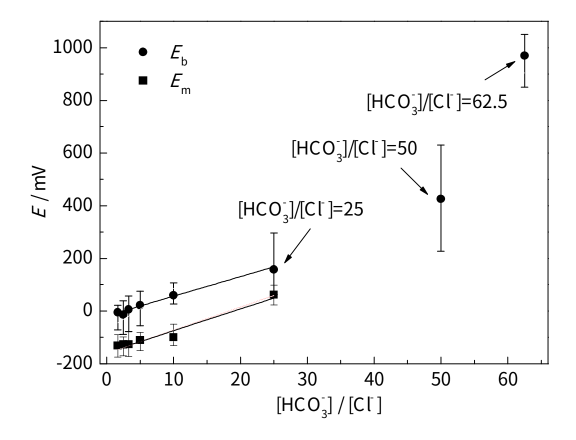


图3 Q235碳钢的E_m、E_b与[HCO_3^-]/[Cl^-]的关系

Fig.3 Relationships between E_m, E_b and [HCO_3^-]/[Cl^-]

形核所需的最低[Cl^-]，因此，碳钢表面无蚀孔产生。随着溶液中的[Cl^-]的升高，[HCO_3^-]和[Cl^-]比值降低，Cl^-在表面活性点的吸附量增加，当超过诱发活性点溶解使小孔形核的最小[Cl^-]后，表面可能有胚芽状态的小孔 (embryonic pit) 迅速形核[17]，但是可能由于未达到小孔被激活而进入亚稳态孔生长阶段的最小[Cl^-][9]，因此又迅速消亡 (据文献报道此种状态的小孔形核和消亡不超过1 ms[17]) 而未进入成长阶段，因此不能成为微米级亚稳态小孔，本实验条件下当[HCO_3^-]/[Cl^-]为62.5~25时，极化曲线上检测不到微安级的电流波动，可能就是属于这种情况。这种情况下，只有当电位足够高，达到碳钢的稳定孔蚀电位时，在更强的电场作用下，Cl^-向孔内迅速迁移，小孔发生快速生长而成为稳定孔。当[Cl^-]升高至0.02 mol/L ([HCO_3^-]/[Cl^-]＜25) 后，活性点表面的Cl^-吸附量大大增加，不仅超过小孔形核的最低[Cl^-]，也可能超过小孔可被激活而进入亚稳态孔生长阶段的最低[Cl^-]，因此碳钢表面已形核的小孔进入亚稳态孔生长阶段，形成微米级的亚稳态小孔，相应的在极化曲线上可检测到微安级的电流波动。在亚稳小孔生长的过程中，HCO_3^-和Cl^-等阴离子由孔外向孔内迁移，Cl^-与Fe反应生成可溶性的铁氯化物，HCO_3^-则反应形成$Fe(OH)_2$和$FeCO_3$保护性的腐蚀膜层，在高pH条件下，二者的溶度积较低 ($Fe(OH)_2$溶度积常数K_{sp}=4.9×10^{-17}，$FeCO_3$的K_{sp}=3×10^{-11})[18]，可促进小孔内壁发生再钝化，并延迟金属的溶解，抑制小孔的生长。

以上的实验结果表明，碳钢在含氯离子的碱性0.5 mol/L $NaHCO_3$溶液中，当表面发生亚稳态孔蚀时，亚稳态孔蚀电位E_m和稳定孔蚀电位E_b均与溶液中的[HCO_3^-/Cl^-]成良好的线性关系，利用该关系式可以根据溶液中[HCO_3^-/Cl^-]值推得碳钢的E_m或E_b。但当溶液中的[Cl^-]较低，[HCO_3^-]/[Cl^-]很高时，碳钢在发生稳定孔蚀前即使有小孔形核也会迅速消亡，而不能进入亚稳态孔生长阶段，稳定孔蚀电位E_b与[HCO_3^-]/[Cl^-]之间不存在线性关系。以上结果从一个侧面也可说明，亚稳态孔与稳定孔本质上是相同的。

4 结论

(1) 在0.5 mol/L $NaHCO_3$溶液中，当碳钢在发生稳定小孔前表面有微米级亚稳态小孔的情况下 (Cl^-＞0.02 mol/L)，其稳定孔蚀电位E_b和亚稳态孔蚀电位E_m均与溶液中的[HCO_3^-]/[Cl^-]符合良好的线性关系，E_b和E_m随着溶液中[HCO_3^-]/[Cl^-]的增加而线性增大。

(2) 当[Cl^-]较低时 (＜0.02 mol/L)，碳钢表面发生稳定孔蚀前没有微米级的亚稳态小孔产生，电位E_b与E_m与[HCO_3^-]/[Cl^-]之间不存在线性关系。

参考文献

[1] Burstein G T, Pistrius P C, Mattin S P. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel [J]. Corros. Sci., 1993, 35(1): 57

[2] Pride S T, Scully J R, Hudson J L. Metastable pitting of aluminum and criteria for the transition to stable pit growth [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(11): 3028

[3] Refaey S A M. Inhibition of steel pitting corrosion in HCl by some inorganic anions [J]. Appl. Surf. Sci., 2005, 240: 396

[4] Refaey S A M, Taha F, El-Malak Abd A M. Corrosion and inhibition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of Cl^- and Br^- anions [J]. Appl. Surf. Sci., 2005, 242: 114

[5] Boxley C J, White H S. Relationship between Al_2O_3 film dissolution rate and the pitting potential of aluminum in NaCl solution [J]. Electrochem. Soc., 2004, 151(5): B265

[6] Yang S, Macdonald D D. Theoretical and experimental studies of the pitting of type 316L stainless steel in borate buffer solution containing nitrate ion [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52: 1871

[7] Emregül K C, Aksüt A A. The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminum [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 2415

[8] Hong T, Nagumo M. The effect of Chloride concentration on early stages of pitting for type 304 stainless steel revealed by the AC impedance method [J]. Corros. Sci., 1997, 39(2): 285

[9] Hong T, Nagumo M. The effect of SO_4^{2-} concentration in NaCl solution on the early stages of pitting corrosion of type 430 stainless steel [J]. Corros. Sci., 1997, 39(5): 961

[10] Tang Y M, Zuo Y, Wang J N, et al. The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 111

[11] Li L, Sagüés A A. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions- cyclic polarization behavior [J]. Corrosion, 2002, 58(4): 305

[12] Pistorius P C, Burstein G T. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel [J]. Corros. Sci., 1994, 36(3): 525

[13] Tang Y M, Zuo Y. The metastable pitting of mild steel in bicarbonate solutions [J]. Mater. Chem. Phys., 2004, 88: 221

[14] Valéria A A, Christopher M A B. Characterisation of passive films formed on mild steels in bicarbonate solution by EIS [J]. Electrochim. Acta, 2002, 47(13/14): 2081

[15] Deyab M A, Keer S T. Cyclic voltammetric studies of carbon steel corrosion in chloride-formation water solution and effect of some inorganic salts [J]. Egy. J. Petrol., 2012, 21: 31

[16] Pistorius P C, Burstein G T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate [J]. Corros. Sci., 1992, 33(12): 1885

[17] Mattin S P, Burstein G T. Detailed resolution of microscopic depassivation events on stainless steel in chloride solution leading to pitting [J]. Phil. Mag. Lett., 1997, 76(5): 341

[18] Drogowska M, Me´nard H, Brossard L. Pitting of AISI 304 stainless steel in bicarbonate and chloride solutions [J]. J. Appl. Electrochem., 1997, 27(2): 169

